

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/087314 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 27/14,
27/18, C07C 120/02MOLNAR, Ferenc [DE/DE]; Keplerstrasse 5, 67346
Speyer (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003103

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:
24. März 2004 (24.03.2004)(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 14 761.6 31. März 2003 (31.03.2003) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARTSCH, Michael
[DE/DE]; Konrad-Adenauer-Str. 38, 67433 Neustadt (DE).
BAUMANN, Robert [DE/DE]; U 4, 18, 68161 Mannheim
(DE). HADERLEIN, Gerd [DE/DE]; Hochgewanne 93a,
67269 Grünstadt (DE). FLORES, Miguel Angel [ES/ES];
Acequia 27, E-28300 Aranjuez (ES). JUNGKAMP,
Tim [DE/BE]; Magnoliaaan 19, B-2950 Kapelle (BE).
LUYKEN, Hermann [DE/DE]; Brüsseler Ring 34, 67069
Ludwigshafen (DE). SCHEIDEL, Jens [DE/DE]; Bütte-
mer Weg 12, 69493 Hirschberg (DE). SIEGEL, Wolfgang
[DE/DE]; Goethestr. 34b, 67117 Limburgerhof (DE).(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SYSTEM SUITABLE FOR THE HYDROCYANATION OF OLEFINICALLY UNSATURATED COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: ALS KATALYSATOR FÜR DIE HYDROCYANIERUNG VON OLEFINISCH UNGESÄTTIGTEN VERBIN-
DUNGEN GEEIGNETES SYSTEM(57) Abstract: A system suitable for use as a catalyst for the hydrocyanation of olefinically unsaturated compounds, containing a) Ni(0), b) Ni(0) as a ligand complex-fixing compound containing trivalent phosphorus, c) a Lewis acid and d) a compound of formula MR_n, wherein M = Al or Ti, R = identical or different monovalent alkoxy radicals, wherein several alkoxy radicals can be interbridged, also in the case where M = Al, R = identical or different alkyl radicals wherein several alkyl radicals can be interbridged or one or several alkyl radicals can be bridged by one or several of the above-mentioned alkoxy radicals, n = valency of M. The invention also relates to methods for the hydrocyanation of an olefinically unsaturated compound in the presence of said system.(57) Zusammenfassung: Als Katalysator für die Hydrocyanierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignetes System, enthaltend a) Ni(0) b) Ni(0) als Ligand komplexifizierende, dreibindigen Phosphor enthaltende Verbindung, c) eine Lewis-Säure und d) eine Verbindung der Formel MR_n wobei M: Al oder Ti R: gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkoxyreste, wobei mehrere Alkoxyreste untereinander verbrückt sein können, zusätzlich im Falle von M = Al R gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkylreste, wobei mehrere Alkylreste untereinander verbrückt sein können oder ein oder mehrere Alkylreste mit einem oder mehreren der oben genannten Alkoxyresten verbrückt sein können n: Wertigkeit von M darstellen, sowie Verfahren zur Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung in Gegenwart eines solchen Systems.

WO 2004/087314 A1

Als Katalysator für die Hydrocyanierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignetes System

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein als Katalysator für die Hydrocyanierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignetes System, enthaltend

10

a) Ni(0)

b) Ni(0) als Ligand komplexierende, dreibindigen Phosphor enthaltende Verbindung,

c) eine Lewis-Säure

15

und

d) eine Verbindung der Formel $M R_n$

20

wobei

M: Al oder Ti

25

R: gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkoxyreste, wobei mehrere Alkoxyreste untereinander verbrückt sein können, zusätzlich im Falle von $M = Al$ R gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkylreste, wobei mehrere Alkylreste untereinander verbrückt sein können oder ein oder mehrere Alkylreste mit einem oder mehreren der oben genannten Alkoxyresten verbrückt sein können

30

n: Wertigkeit von M

darstellen.

35

Weiterhin betrifft sie ein Verfahren zur Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung in Gegenwart eines solchen Systems.

Verfahren zur Hydrocyanierung eines olefinisch ungesättigten Nitrils, insbesondere die Herstellung von Adipodinitril durch Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung wie 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butenitril, Z-2-Methyl-2-butenitril, 2-Methyl-3-butenitril oder deren Gemische, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine Lewis-Säure und eine Komplexverbindung enthaltend eine als Ligand geeignete phos-

phorhaltige Verbindung wie eine monodentate, vorzugsweise multidentate, insbesondere bidentate Verbindung, deren Koordination mit einem Zentralatom über ein Phosphoratom erfolgt, das als Phosphin, Phosphit, Phosphonit oder Phosphinit oder deren Gemische vorliegen kann, und ein Zentralatom, vorzugsweise Nickel, Kobalt oder Palladium, insbesondere Nickel, besonders bevorzugt in Form von Nickel-(0), sind bekannt, beispielsweise aus US 3,496,217, US 3,496,218, US 4,705,881, US 4,774,353, US 4,874,884, US 5,773,637, US 6,127,567, US 6,171,996 B1 und US 6,380,421 B1.

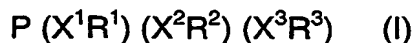
Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein als Katalysator für die Hydrocyanierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignetes System bereitzustellen, das eine gegenüber den bekannten Systemen verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute an Produkt der Hydrocyanierung aufweist.

Demgemäß wurde das eingangs definierte System sowie ein Verfahren zur Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung in Gegenwart eines solchen Systems gefunden.

Die Herstellung von Ni(0) enthaltenden Katalysatorsystemen ist an sich bekannt und kann für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nach an sich bekannten Verfahren erfolgen.

Weiterhin enthält das System zusätzlich eine als Ligand für Ni(0) geeignete Verbindung, die mindestens ein dreibindiges Phosphoratom aufweist, oder ein Gemisch solcher Verbindungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann als solche als Ligand geeignete Verbindung eine solche der Formel



eingesetzt werden.

Unter dieser Verbindung wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

X^1 , X^2 , X^3 können unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung darstellen.

3

Falls alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung (I) ein Phosphin der Formel $P(R^1 R^2 R^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

- 5 Falls zwei der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphinit der Formel $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.
- 10 Falls eine der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphonit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ oder $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Sauerstoff stehen, so daß Verbindung (I) vorteilhaft ein Phosphit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen darstellt.
- 20 Erfindungsgemäß stehen R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste.
- 25 Als R^1 , R^2 und R^3 kommen unabhängig voneinander Alkylreste, vorteilhaft mit 1 bis 10 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorteilhaft mit 1 bis 20 C-Atomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht.
- 30 Die Gruppen R^1 , R^2 und R^3 können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen R^1 , R^2 und R^3 nicht miteinander direkt verbunden.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen R^1 , R^2 und R^3 Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R^1 , R^2 und R^3 Phenyl-Gruppen sein.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R^1 , R^2 und R^3 o-Tolyl-Gruppen sein.

Als besonders bevorzugte Verbindungen können solche der Formel

5 (o-Tolyl-O)_w (m-Tolyl-O)_x (p-Tolyl-O)_y (Phenyl-O)_z P

mit w, x, y, z eine natürliche Zahl

mit $w + x + y + z = 3$ und

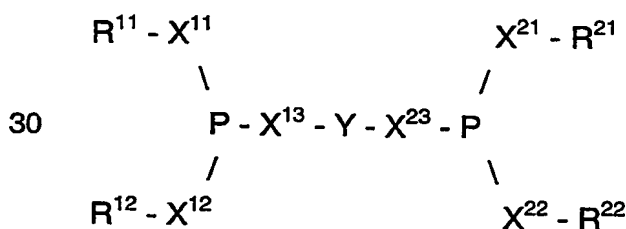
w, z kleiner gleich 2

eingesetzt werden, wie (p-Tolyl-O)(Phenyl)₂P, (m-Tolyl-O)(Phenyl)₂P, (o-Tolyl-O)(Phenyl)₂P, (p-Tolyl-O)₂(Phenyl)P, (m-Tolyl-O)₂(Phenyl)P, (o-Tolyl-O)₂(Phenyl)P, (m-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)(Phenyl)P, (o-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)(Phenyl)P, (o-Tolyl-O)(m-Tolyl-O)(Phenyl)P, (p-Tolyl-O)₃P, (m-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)₂P, (o-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)₂P, (m-Tolyl-O)₂(p-Tolyl-O)P, (o-Tolyl-O)₂(p-Tolyl-O)P, (o-Tolyl-O)(m-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)P, (m-Tolyl-O)₃P, (o-Tolyl-O)(m-Tolyl-O)₂P (o-Tolyl-O)₂(m-Tolyl-O)P oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden.

So können beispielsweise Gemische enthaltend (m-Tolyl-O)₃P, (m-Tolyl-O)₂(p-Tolyl-O)P, (m-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)₂P und (p-Tolyl-O)₃P durch Umsetzung eines Gemisches enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2:1, wie es bei der destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphortrihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten werden.

Solche Verbindungen und deren Herstellung sind an sich bekannt.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können als für Ni(0) als Ligand geeignete Verbindung solche der Formel



mit

35

5

	$X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$ R^{11}, R^{12}	unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste
5	R^{21}, R^{22}	unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste,
	Y	Brückengruppe

eingesetzt werden.

- 10 Unter einer solchen Verbindung wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform können $X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$ Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

- 20 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{11} und X^{12} Sauerstoff und X^{13} eine Einzelbindung oder X^{11} und X^{13} Sauerstoff und X^{12} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{11}, X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können X^{21}, X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{21} und X^{22} Sauerstoff und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21} und X^{23} Sauerstoff und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{23} Sauerstoff und X^{21} und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{21} Sauerstoff und X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21}, X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{21}, X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

- 30 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{13} Sauerstoff und X^{11} und X^{12} eine Einzelbindung oder X^{11} Sauerstoff und X^{12} und X^{13} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{11}, X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphinits ist. In einem solchen Fall können X^{21}, X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{23} Sauerstoff und X^{21} und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{21} Sauerstoff und X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21}, X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{21}, X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphinits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinits, sein kann.

- 40 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{11}, X^{12} und X^{13} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{11}, X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können X^{21}, X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{21}, X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{21}, X^{22} und X^{23}

umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.

5 Als Brückengruppe Y kommen vorteilhaft substituierte, beispielsweise mit C₁-C₄-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte, Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol).

10 Die Reste R¹¹ und R¹² können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R¹¹ und R¹² Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

20 Die Reste R²¹ und R²² können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R²¹ und R²² Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

25 Die Reste R¹¹ und R¹² können einzeln oder verbrückt sein.
Die Reste R²¹ und R²² können einzeln oder verbrückt sein.
Die Reste R¹¹, R¹², R²¹ und R²² können alle einzeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen Art.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht.

35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

40 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 73 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 66 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.
- 10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzte Verbindungen in Betracht.
- 15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.
- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzte Verbindungen in Betracht.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht.
- 25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht.
- 30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht.
- 35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht.
- 40 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Offenlegungsschrift DE 10038037 genannten Verbindungen in Betracht.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Offenlegungsschrift DE 10046025 genannten Verbindungen in Betracht.

Solche Verbindungen und deren Herstellung sind an sich bekannt.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann ein Gemisch einer oder mehrerer der vorgenannten als Ligand für Ni(0) geeigneten Verbindungen, die ein Phosphoratom enthalten, und einer oder mehrerer als Ligand für Ni(0) geeigneten Verbindungen, die zwei Phosphoratome enthalten, eingesetzt werden.

15 Hierbei kann insbesondere das Verhältnis der ersten Komponente zu der zweiten Komponente im Bereich von 4/1 bis 1/1 mol/mol liegen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der internationalen Patentanmeldung PCT/EP02/07888 genannten Ni(0) und solche Gemische enthaltenden Systeme in Betracht.

20 Weiterhin enthält das System eine Lewis-Säure durchgeführt werden.

25 Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Lewis-Säure eine einzelne Lewis-Säure, wie auch ein Gemisch aus mehreren, wie zwei, drei oder vier Lewis-Säuren, verstanden.

Als Lewis-Säure kommen dabei anorganische oder organische Metall-Verbindungen in Betracht, in denen das Kation ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Bor, Aluminium, Yttrium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Cadmium, Rhenium und Zinn. Beispiele umfassen
30 ZnBr_2 , ZnI_2 , ZnCl_2 , ZnSO_4 , CuCl_2 , CuCl , $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$, CoCl_2 , CoI_2 , FeI_2 , FeCl_3 , FeCl_2 , $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$, $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$, TiCl_4 , TiCl_3 , $\text{CITi}(\text{O}-i\text{-Propyl})_3$, MnCl_2 , ScCl_3 , AlCl_3 , $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AlCl}_2$, ReCl_5 , ZrCl_4 , NbCl_5 , VCl_3 , CrCl_2 , MoCl_5 , YCl_3 , CdCl_2 , LaCl_3 , $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$, SmCl_3 , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$,
35 TaCl_5 , wie sie beispielsweise in US 6,127,567, US 6,171,996 und US 6,380,421 beschrieben sind. Weiterhin kommen in Betracht Metallsalze, wie ZnCl_2 , CoI_2 und SnCl_2 und organometallische Verbindungen, wie RAlCl_2 , R_2AlCl , $\text{R}_3\text{SnO}_3\text{SCF}_3$ und R_3B , wobei R eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe ist, wie sie beispielsweise in US 3,496,217, US 3,496,218 und US 4,774,353 beschrieben sind. Weiterhin können gemäß
40 US 3,773,809 als Promotor ein Metall in kationischer Form, ausgewählt aus der Grup-

- pe bestehend aus Zink, Cadmium, Beryllium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Erbium, Germanium, Zinn, Vanadium, Niob, Scandium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Palladium, Thorium, Eisen und Kobalt, vorzugsweise Zink, Cadmium, Titan, Zinn, Chrom, Eisen, Aluminium und Kobalt, eingesetzt werden, wobei der anionische Teil der Verbindung ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus Halogeniden, wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid, Anionen niedriger Fettsäuren mit von 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, HPO_3^{2-} , H_3PO_2 , CF_3COO^- , $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OSO}_2^-$ oder SO_4^{2-} . Weiterhin sind aus US 3,773,809 als geeignete Promotoren Borhydride, Organoborhydride und Borsäureester der Formel R_3B und $\text{B}(\text{OR})_3$, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Aryl-Radikale mit zwischen 6 und 18 Kohlenstoff-Atomen, mit Alkyl-Gruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoff-Atomen substituierte Aryl-Radikale und mit Cyano-substituierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoff-Atomen substituierte Aryl-Radikale, vorteilhaft Triphenylbor, genannt. Weiterhin können, wie in US 4,874,884 beschrieben, synergistisch wirksame Kombinationen von Lewis-Säuren eingesetzt werden, um die Aktivität des Katalysatorsystems zu erhöhen. Geeignete Promotoren können beispielsweise aus der Gruppe bestehend aus CdCl_2 , FeCl_2 , ZnCl_2 , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$, mit $\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$ ausgewählt werden, wobei für das Verhältnis von Promotor zu Nickel ein Bereich von vorzugsweise etwa 1:16 bis etwa 50:1 genannt ist.
- Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff Lewis-Säure auch die in US 3,496,217, US 3,496,218, US 4,774,353, US 4,874,884, US 6,127,567, US 6,171,996 und US 6,380,421 genannten Promotoren.
- Als besonders bevorzugte Lewis-Säuren kommen unter den genannten insbesondere Metallsalze, besonders bevorzugt Metallhalogenide, wie Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, insbesondere Chloride, in Betracht, von denen wiederum Zinkchlorid, Eisen-(II)-Chlorid und Eisen-(III)-chlorid besonders bevorzugt sind.
- Erfindungsgemäß enthält das System eine Verbindung d) der Formel M R_n , wobei
- M: Al oder Ti
- R: gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkoxyreste, wobei mehrere Alkoxyreste untereinander verbrückt sein können, zusätzlich im Falle von $\text{M} = \text{Al}$ R gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkylreste, wobei mehrere Alkylreste untereinander verbrückt sein können oder ein oder mehrere Alkylreste mit einem oder mehreren der oben genannten Alkoxyresten verbrückt sein können

n: Wertigkeit von M

darstellen.

- 5 Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Verbindung d) eine einzelne Verbindung, wie auch ein Gemisch verschiedener solcher Verbindungen verstanden, wobei sich die verschiedenen Verbindungen in der Art von M, der Art von R oder beidem unterscheiden können.
- 10 Erfindungsgemäß steht M für Aluminium oder Titan, wobei die Wertigkeit n von Aluminium in Verbindung d) vorteilhaft drei und die Wertigkeit n von Titan in Verbindung d) vorteilhaft drei oder vier, insbesondere vier betragen sollte. Unter der Wertigkeit wird im Sinne der Definition von n die Zahl der Reste R an M verstanden, unabhängig von der sich für die jeweilige Struktur $M R_n$ in Verbindung d) errechenbaren Oxidationszahl von
- 15 M.

Für den Fall, dass M für Titan steht, steht R für gleiche oder unterschiedliche, vorzugsweise gleiche, einwertige Alkoxyreste, wobei mehrere Alkoxyreste untereinander verbrückt sein können, vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkoxyreste, wie Methoxy, Ethoxy, 20 1-Propoxy, 2-Propoxy, 1-n-Butoxy, 2-n-Butoxy, 1-i-Butoxy oder 2-i-Butoxy, vorzugsweise $Ti(OMe)_4$, $Ti(OEt)_4$, $Ti(O-i-Pr)_4$, $Ti(O-n-Pr)_4$, insbesondere $Ti(O-i-Pr)_4$

In einer bevorzugten Ausführungsform kann Verbindung d) ein Titantetraalkoxylat, insbesondere $Ti(O-i-Pr)_4$ darstellen.

25 Für den Fall, dass M für Aluminium steht, steht R für gleiche oder unterschiedliche, vorzugsweise gleiche, einwertige Alkoxyreste, wobei mehrere Alkoxyreste untereinander verbrückt sein können, vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkoxyreste, wie Methoxy, Ethoxy, 1-Propoxy, 2-Propoxy, 1-n-Butoxy, 2-n-Butoxy, 1-i-Butoxy oder 2-i-Butoxy, vorzugsweise 30 $Al(OMe)_3$, $Al(OEt)_3$, $Al(O-i-Pr)_3$, $Al(O-s-Bu)_3$ insbesondere, $Al(O-s-Bu)_3$ oder für gleiche oder unterschiedliche, vorzugsweise gleiche, einwertige Alkylreste, wobei mehrere Alkylreste untereinander verbrückt sein können oder ein oder mehrere Alkylreste mit einem oder mehreren der oben genannten Alkoxyresten verbrückt sein können, vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-n-Butyl, 35 2-n-Butyl, 1-i-Butyl oder 2-i-Butyl, vorzugsweise Me_3Al , Et_3Al , $i-Pr_3Al$, Bu_3Al , insbesondere Et_3Al , oder solchen gemischten Alkoxy-Alkyl-Resten.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann Verbindung d) ein Aluminiumtrialkoxylat, insbesondere $Al(O-s-Bu)_3$ darstellen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann Verbindung d) ein Trialkylaluminium, insbesondere Et_3Al darstellen.

- 5 Vorteilhaft kann Verbindung d), bezogen auf Ni, in Mengen von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,01 bis 1,5, insbesondere 0,01 bis 1 mol/mol (Gew/Gew) eingesetzt werden.

- 10 Die Herstellung von Katalysatorsystemen, enthaltend die Komponenten a), b) und c) ist an sich bekannt; die Herstellung des erfindungsgemäßen Systems kann entsprechend diesen an sich bekannten Verfahren erfolgen.

- 15 In Verfahren zur Hydrocyanierung olefinisch ungesättigter Verbindungen in Gegenwart von Ni(0) enthaltenden Katalysatorsystemen können erfindungsgemäß vorteilhaft die vorliegenden Systeme, enthaltend Verbindungen a), b), c) und d) als Ni(0) enthaltenden Katalysatoren eingesetzt werden.

- 20 Als olefinisch ungesättigte Verbindung wird im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl eine einzelne olefinisch ungesättigte Verbindung, wie auch ein Gemisch solcher olefinisch ungesättigter Verbindungen verstanden.

- 25 Als olefinisch ungesättigte Verbindung kommen Verbindungen in Betracht, die eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, vorzugsweise eine oder zwei, insbesondere eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweisen. Die olefinisch ungesättigte Verbindung kann vorteilhaft ein verzweigtes oder unverzweigtes Alken, vorzugsweise mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, oder ein Arylalken, wie ein Monoarylalken oder Bisarylalken, vorzugsweise mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alken-Rückgrat, darstellen.

Solche olefinisch ungesättigte Verbindungen können unsubstituiert sein.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man eine substituierte olefinisch ungesättigte Verbindung einsetzen, vorzugsweise eine olefinisch ungesättigte Verbindung, die eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-\text{CN}$, $-\text{COOR}^{31}$, $-\text{CONR}^{32}\text{R}^{33}$

- 35 mit R^{31} , R^{32} , R^{33} : unabhängig voneinander, im Falle von R^{32} und R^{33} gleich oder unterschiedlich, H oder Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-n-Butyl, 2-n-Butyl, 1-i-Butyl oder 2-i-Butyl

enthält.

12

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als substituierte olefinisch ungesättigte Verbindung eine Verbindung der Formel $(C_4H_7)-X$ einsetzen mit X: funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-CN$, $-COOR^{41}$, $-CONR^{42}R^{43}$

5

mit R^{41} , R^{42} , R^{43} : unabhängig voneinander, im Falle von R^{42} und R^{43} gleich oder unterschiedlich, H oder Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-n-Butyl, 2-n-Butyl, 1-i-Butyl oder 2-i-Butyl.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als olefinisch ungesättigte Verbindung ein verzweigtes, vorzugsweise lineares Pentennitril einsetzen, wie 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt als olefinisch ungesättigte Verbindung 3-Pentennitril, wie 3-cis-Pentennitril oder 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril oder deren Gemische, in Betracht.

- 20 Solche Pentennitrile können nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch Hydrocyanierung von Butadien in Gegenwart von $Ni(0)$ enthaltenden Katalysatoren erhalten werden.

- 25 Verfahren zur Hydrocyanierung olefinisch ungesättigter Verbindungen in Gegenwart von $Ni(0)$ enthaltenden Katalysatorsystemen sind an sich bekannt. Die erfindungsgemäßen Verfahren können diesen an sich bekannten Verfahren entsprechend durchgeführt werden.

- 30 Das bei einer solchen Hydrocyanierung als Produkt erhältliche Adipodinitril („ADN“) oder die durch Hydrierung von ADN erhältlichen Verbindungen 6-Aminocapronitril („ACN“) und Hexamthylendiamin („HMD“) können zur Herstellung von Polyamiden, insbesondere Nylon 6 und Nylon 6.6, eingesetzt werden.

- 35 Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

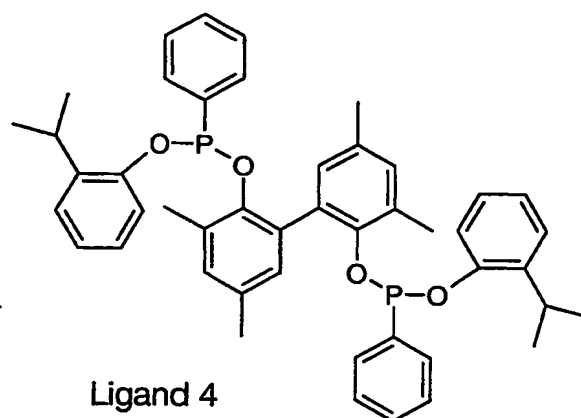
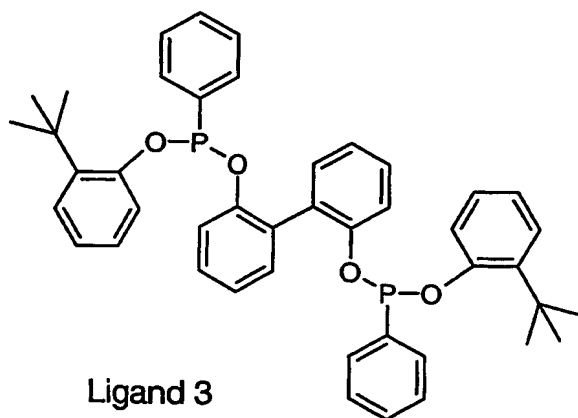
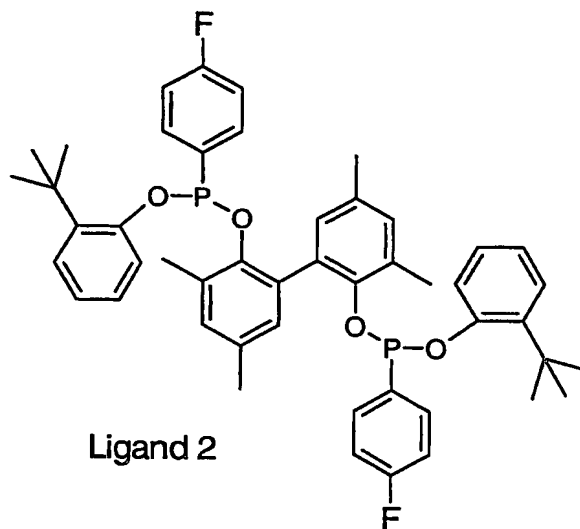
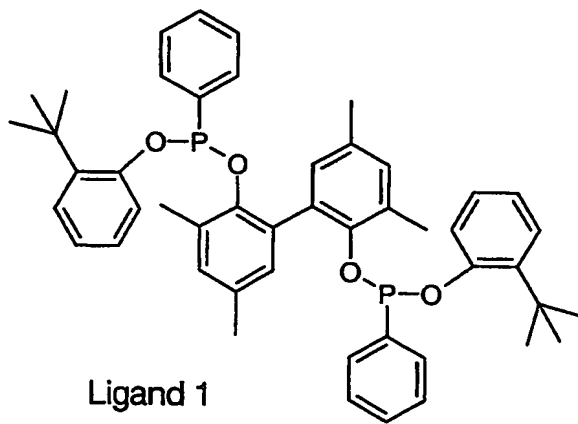
Beispiele

Alle Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

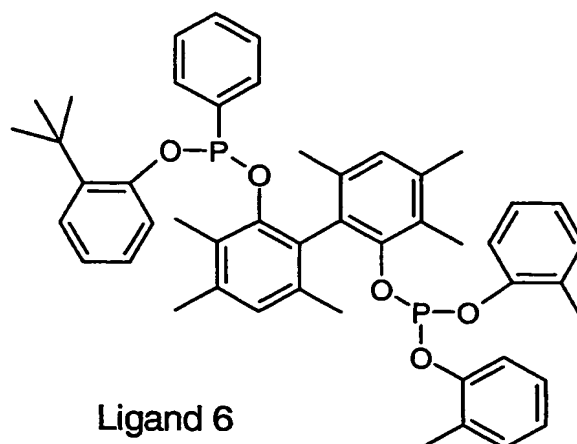
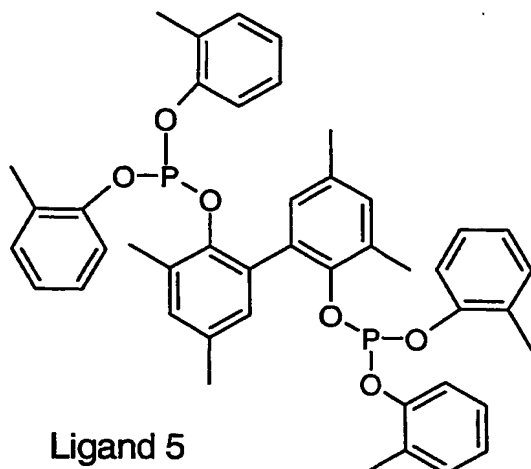
5

Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit)₅₋₇ („NTP“) entspricht einer Lösung aus 2,35 Gew.% Nickel(0) mit 19 Gew.% 3-Pentennitril („3PN“) und 78,65 Gew.% m-/p-Tolylphosphit mit einem m/p-Verhältnis von 2:1.

10 Als Liganden wurden eingesetzt:



14



Weiterhin bedeuten „ADN“ Adipodinitril, „4PN“ 4-Pentennitril und „Ni(COD)₂“ Ni(0)-bis-cyclooctadien-Komplex.

5

Hydrocyananierung von 3PN zu ADN

Beispiel 1 (Vergleich), (0,42 mmol Ni(0))

10 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 277 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 10 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

15

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
5,0	0,1	1,2	94,0

Beispiel 2 (Vergleich) (0,42 mmol Ni(0))

20 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 276 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 20 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

25

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
4,8	0,1	0,9	88,0

Beispiel 3 (Vergleich) (0,42 mmol Ni(0))

5 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 351 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 65 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichts-

10

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
2,1	2,0	35,8	94,8

Beispiel 4 (erfindungsgemäß) (0,47 mmol Ni(0))

15 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 303 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 140 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichts-

20

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
0,9	3,1	64,0	95,5

Beispiel 5 (Vergleich): (0,47 mmol Ni(0))

25 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 1 und 1000 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 271 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 120 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichts-

30

16

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,7	3,3	50,9	94,0

Beispiel 6 (erfindungsgemäß) (0,47 mmol Ni(0))

5 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 1 und 1000 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 268 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 150 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

10

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,4	3,4	61,3	94,7

Beispiel 7 (Vergleich): (0,38 mmol Ni(0))

15 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. FeCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 319 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 60 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

20

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
2,5	2,5	31,8	92,6

Beispiel 8 (erfindungsgemäß) (0,38 mmol Ni(0))

25 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 0,35 Äq. Et₃Al und 1 Äq. FeCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 324 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 110 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

30

4PN	MGN	AND	ADN-Selektivität (%)
1,5	3,5	50,9	93,5

Beispiel 9 (Vergleich) (0,46 mmol Ni(0))

5 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 1 und 1000 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. FeCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 256 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 140 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichts-

10

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,3	3,9	61,1	94,0

Beispiel 10 (erfindungsgemäß) (0,4 mmol Ni(0))

15 1 Äq.-Ni(COD)₂ wurde mit 3 Äq. Ligand 1 und 1000 Äq. 3PN versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 0,35 Äq. Et₃Al und 1 Äq. FeCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 300 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 150 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

20

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,0	4,2	69,4	94,3

Beispiel 11 (Vergleich) (0,43 mmol Ni(0))

25 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 10 Äq. Al(O-*s*-Bu)₃ und 1 Äq. FeCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 294 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 15 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch

30

(GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

18

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,6	0,1	0,2	-

Beispiel 12 (erfindungsgemäß) (0,42 mmol Ni(0))

5 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 0,5 Äq. Al(O-*s*-Bu)₃ und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 361 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 80 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

10

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,8	3,7	51,9	93,4

Beispiel 13 (erfindungsgemäß) (0,42 mmol Ni(0))

15 1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 73°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Ti(O-Bu)₄ und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 296 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 100 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

20

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
2,1	3,2	48,6	93,8

Beispiel 14 (Vergleich): (0,3 mmol Ni(0))

25 1 Äq. NTP wurde mit 300 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 260 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Minuten wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

30

19

Min	4PN	ADN
1	2,6	3,7
2	3,0	7,1
3	3,3	9,8
4	3,3	12,1
5	3,1	15,5
10	2,6	27,2

Beispiel 15a (erfindungsgemäß) (0,3 mmol Ni(0))

5 1 Äq. NTP wurde mit 300 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 260 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Minuten wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

10

Min	4PN	ADN
1	1,9	3,6
2	2,2	4,5
3	2,4	7,7
4	2,6	10,9
5	2,6	11,5
10	1,5	25,4

Beispiel 15b (erfindungsgemäß) (0,3 mmol Ni(0))

15 1 Äq. NTP wurde mit 300 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 1 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Al(O-s-Bu)₃ und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 265 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Minuten wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

20

Min	4PN	ADN
1	2.7	3.2
2	3.1	5.2
3	3.3	7.8
4	3.4	9.6
5	3.3	11.9
10	2.5	23.9

Vergleichsübersicht

4PN-Gehalt [GC-Gewichtsprozent]			
	Beispiel 14	Beispiel 15a	Beispiel 15b
Zeit [min.]	Ohne Zusatz	<u>Mit Et₃Al</u>	Mit Al-tri-s-butylat
1	2.6	1.9	2.7
2	3	2.2	3.1
3	3.3	2.4	3.3
4	3.3	2.6	3.4
5	3.1	2.6	3.3
10	2.6	1.5	2.5

5

Die erfindungsgemäßen Zusätze zeigen also innerhalb der Messgenauigkeit keine Isomerisierungsaktivität im Sinne von US 4,874,884.

ADN-Gehalt [GC-Gewichtsprozent]			
	Beispiel 14	Beispiel 15a	Beispiel 15b
Zeit [min.]	Ohne Zusatz	<u>Mit Et₃Al</u>	Mit Al-tri-s-butylat
1	3.7	3.6	3.2
2	7.1	4.5	5.2
3	9.8	7.7	7.8
4	12.1	10.9	9.6
5	15.5	11.5	11.9
10	27.2	25.4	23.9

- 10 Die erfindungsgemäßen Zusätze zeigen also innerhalb der Messgenauigkeit keine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrocyanierung im Sinne von US 4,874,884.

Beispiel 16 (Vergleich) (0,29 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 2 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 314 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 50 Min. nimmt der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichts-

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
1,8	1,5	25,0	94,4

Beispiel 17 (erfindungsgemäß): (0,29 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 2 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 340 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 135 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
0,5	3,1	70,8	95,8

Beispiel 18 (Vergleich) (0,43 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 3 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 297 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 65 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
2,2	3,2	27,0	89,4

Beispiel 19 (erfindungsgemäß) (0,43 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 3 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 335 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 160 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
0,6	8,5	70,8	89,3

Beispiel 20 (Vergleich): (0,22 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 4 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 272 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 30 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
3,0	1,6	3,3	66,8

Beispiel 21 (erfindungsgemäß) (0,23 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 2 Äq. Ligand 4 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Et₃Al und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 298 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 100 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
2,5	4,3	41,0	90,5

Beispiel 22 (Vergleich) (0,4 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 3 Äq. Ligand 5 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 337 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 150 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
0,7	4,7	72,4	94,0

Beispiel 23 (erfindungsgemäß) (0,4 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 3 Äq. Ligand 5 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Al(O-*s*-Bu)₃ und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 299 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 195 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
0	4,9	90,9	94,7

Beispiel 24 (Vergleich): (0,4 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 3 Äq. Ligand 6 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trärgasstrom wurden nun 313 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 95 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
2,0	2,7	31,4	92,1

Beispiel 25 (erfindungsgemäß) (0,4 mmol Ni(0))

1 Äq. NTP wurde mit 1000 Äq. 3PN und 3 Äq. Ligand 6 versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 Äq. Al(O-*s*-Bu)₃ und 1 Äq. ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden nun 303 Äq. HCN/h*Ni eingegast. Nach 130 Min. nahm der Ansatz keine HCN mehr auf; es wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) folgende Ergebnisse erhalten:

4PN	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
0	4,1	74,6	94,8

Beispiel 26 (vergleich)

Es wurde wie in den Beispielen 14 verfahren mit dem Unterschied, dass am Anfang eine Mischung aus 30 Äqu. 4PN und 270 Äqu. 3PN eingesetzt wurde. Es wurde nach 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Minuten eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) der Gehalt an 4PN ermittelt zur Bestimmung der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrocyanierung zu ADN der erfindungsgemäßen Zusätze und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

Min	4PN	ADN
1	3.4	4.1
2	3.4	5.7
3	3.3	7.4
4	3.4	10
5	3.4	12.1
10	3	24.5

Beispiel 27 (erfindungsgemäß)

Es wurde wie in den Beispielen 15 verfahren mit dem Unterschied, dass am Anfang eine Mischung aus 30 Äqu. 4PN und 270 Äqu. 3PN eingesetzt wurde. Es wurde nach 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Minuten eine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und gaschromatographisch (GC-Gewichtsprozent, interner Standard: Ethylbenzol) der Gehalt an 4PN ermittelt zur Bestimmung der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrocyanierung zu ADN der erfindungsgemäßen Zusätze und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

Min	4PN	ADN
1	3.2	3.5
2	3.2	4.7
3	3.3	7.2
4	2.9	8.9
5	2.7	14.1
10	2.2	26.5

Vergleichsübersicht

4PN-Gehalt [GC-Gewichtsprozent]		
	Beispiel 26	Beispiel 27
Zeit [min.]	Ohne Zusatz	<u>Mit Et₃Al</u>
1	3.4	3.2
2	3.4	3.2
3	3.3	3.3
4	3.4	2.9
5	3.4	2.7
10	3	2.2

5

Die erfindungsgemäßen Zusätze zeigen also innerhalb der Messgenauigkeit keine Isomerisierungsaktivität im Sinne von US 4,874,884.

ADN-Gehalt [GC-Gewichtsprozent]		
	Beispiel 26	Beispiel 27
Zeit [min.]	Ohne Zusatz	<u>Mit Et₃Al</u>
1	4.1	3.5
2	5.7	4.7
3	7.4	7.2
4	10	8.9
5	12.1	14.1
10	24.5	26.5

- 10 Die erfindungsgemäßen Zusätze zeigen also innerhalb der Messgenauigkeit keine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrocyanierung im Sinne von US 4,874,884.

Patentansprüche

1. Als Katalysator für die Hydrocyanierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignetes System, enthaltend
- 5
- a) Ni(0)
- b) Ni(0) als Ligand komplexierende, dreibindigen Phosphor enthaltende Verbindung,
- 10
- c) eine Lewis-Säure
- und
- 15
- d) eine Verbindung der Formel $M R_n$
- wobei
- M: Al oder Ti
- 20
- R: gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkoxyreste, wobei mehrere Alkoxyreste untereinander verbrückt sein können, zusätzlich im Falle von $M = Al$ R gleiche oder unterschiedliche einwertige Alkylreste, wobei mehrere Alkylreste untereinander verbrückt sein können oder ein oder mehrere Alkylreste mit einem oder mehreren der oben genannten Alkoxyresten verbrückt sein können
- 25
- n: Wertigkeit von M
- 30
- darstellen.
2. System nach Anspruch 1, wobei R im Falle eines Alkoxyrestes für Methoxy, Ethoxy, 1-Propoxy, 2-Propoxy, 1-n-Butoxy, 2-n-Butoxy, 1-i-Butoxy oder 2-i-Butoxy steht.
- 35
3. System nach Anspruch 1, wobei R im Falle eines Alkylrestes für Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-n-Butyl, 2-n-Butyl, 1-i-Butyl oder 2-i-Butyl steht.
- 40
4. System nach Anspruch 1 oder 2, wobei Verbindung d) ein Titan-tetraalkoxylat darstellt.

5. System nach Anspruch 1 oder 2, wobei Verbindung d) ein Aluminiumtrialkoxylat darstellt.
- 5 6. System nach Anspruch 1 oder 3, wobei Verbindung d) ein Trialkylaluminium darstellt.
7. System nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei die Reste R in Verbindung d) gleich sind.
- 10 8. Verfahren zur Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung in Gegenwart eines Ni(0) enthaltenden Katalysatorsystems, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ni(0) enthaltenden Katalysatorsystem ein System gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 einsetzt.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die olefinisch ungesättigte Verbindung eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-\text{CN}$, $-\text{COOR}^1$, $-\text{CONR}^2\text{R}^3$
- 20 mit R^1 , R^2 , R^3 : unabhängig voneinander, im Falle von R^2 und R^3 gleich oder unterschiedlich, H oder Alkyl,
- enthält.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man als olefinisch ungesättigte Verbindung eine Verbindung der Formel $(\text{C}_4\text{H}_7)\text{-X}$ mit X: funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-\text{CN}$, $-\text{COOR}^1$, $-\text{CONR}^2\text{R}^3$
- 30 mit R^1 , R^2 , R^3 : unabhängig voneinander, im Falle von R^2 und R^3 gleich oder unterschiedlich, H oder Alkyl,
- einsetzt.
- 35 11. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man als olefinisch ungesättigte Verbindung ein lineares Pentennitril einsetzt.
12. Verfahren nach 8, wobei man als olefinisch ungesättigte Verbindung 3-Pentennitril oder 4-Pentennitril einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J27/14 B01J27/18 C07C120/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 565 967 A (COLLETTE JOHN WILFRED ET AL) 23 February 1971 (1971-02-23) column 2, paragraph 15 - paragraph 68; examples 1,3,4,6	1-3
X	US 4 025 570 A (CRAMER RICHARD DAVID) 24 May 1977 (1977-05-24) column 3, line 60 - column 5, line 68; examples 1-17	1-3
X	US 5 169 971 A (INOMATA MASAMITU ET AL) 8 December 1992 (1992-12-08) column 2, line 12 - column 3, line 36 column 3, line 59	1,2,4,5, 7-12
X	EP 0 268 448 A (DU PONT) 25 May 1988 (1988-05-25) cited in the application page 2, line 33 - line 35	1-5,7-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 2004

Date of mailing of the international search report

27/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaes, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003103

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3565967	A	23-02-1971	NONE	
US 4025570	A	24-05-1977	NONE	
US 5169971	A	08-12-1992	AU 620507 B2	20-02-1992
			AU 5347490 A	05-11-1990
			BR 9006284 A	06-08-1991
			CA 2030556 A1	05-10-1990
			CN 1046329 A ,B	24-10-1990
			DE 69033758 D1	16-08-2001
			DE 69033758 T2	08-05-2002
			EP 0417325 A1	20-03-1991
			JP 2057250 C	23-05-1996
			JP 3095151 A	19-04-1991
			JP 7094422 B	11-10-1995
			WO 9011998 A1	18-10-1990
			KR 9400656 B1	26-01-1994
EP 0268448	A	25-05-1988	US 4705881 A	10-11-1987
			CA 1297499 C	17-03-1992
			DE 3773129 D1	24-10-1991
			EP 0268448 A1	25-05-1988
			JP 2521777 B2	07-08-1996
			JP 63135363 A	07-06-1988
			KR 9506896 B1	26-06-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003103

A. KLASSTFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J27/14 B01J27/18 C07C120/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 565 967 A (COLLETTE JOHN WILFRED. ET AL) 23. Februar 1971 (1971-02-23) Spalte 2, Absatz 15 - Absatz 68; Beispiele 1,3,4,6	1-3
X	US 4 025 570 A (CRAMER RICHARD DAVID) 24. Mai 1977 (1977-05-24) Spalte 3, Zeile 60 - Spalte 5, Zeile 68; Beispiele 1-17	1-3
X	US 5 169 971 A (INOMATA MASAMITU ET AL) 8. Dezember 1992 (1992-12-08) Spalte 2, Zeile 12 - Spalte 3, Zeile 36 Spalte 3, Zeile 59	1,2,4,5, 7-12
X	EP 0 268 448 A (DU PONT) 25. Mai 1988 (1988-05-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 33 - Zeile 35	1-5,7-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juli 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

27/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaes, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003103

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3565967	A	23-02-1971	KEINE
US 4025570	A	24-05-1977	KEINE
US 5169971	A	08-12-1992	AU 620507 B2 20-02-1992
		AU 5347490 A	05-11-1990
		BR 9006284 A	06-08-1991
		CA 2030556 A1	05-10-1990
		CN 1046329 A , B	24-10-1990
		DE 69033758 D1	16-08-2001
		DE 69033758 T2	08-05-2002
		EP 0417325 A1	20-03-1991
		JP 2057250 C	23-05-1996
		JP 3095151 A	19-04-1991
		JP 7094422 B	11-10-1995
		WO 9011998 A1	18-10-1990
		KR 9400656 B1	26-01-1994
EP 0268448	A	25-05-1988	US 4705881 A 10-11-1987
		CA 1297499 C	17-03-1992
		DE 3773129 D1	24-10-1991
		EP 0268448 A1	25-05-1988
		JP 2521777 B2	07-08-1996
		JP 63135363 A	07-06-1988
		KR 9506896 B1	26-06-1995